DIALOG(R) File 351:Derwent WPI (c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010878546

WPI Acc No: 1996-375497/*199638*

XRAM Acc No: C96-118872 XRPX Acc No: N96-316106

Negatively chargeable toner for sharp coloured images - has charge controlling agent composed of sulphoalkyl poly(meth)acrylic acid monomer and another copolymerisable polyvinyl monomer.

Patent Assignee: FUJIKURA KASEI KK (FUJG)

Inventor: SUZUKI K; UEDA H; WATANABE M

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week
JP 8179564 A 19960712 JP 94334617 A 19941220 199638 B
US 5612161 A 19970318 US 95580056 A 19951220 199717

Priority Applications (No Type Date): JP 94334617 A 19941220 Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 8179564 A 8 G03G-009/097 US 5612161 A 7 G03G-009/097

Abstract (Basic): JP 8179564 A

A charge controlling agent is composed of 1-30 wt.% of sulphoalkyl (meth) acrylic acid monomer of a specific structure, and 99-70 wt.% of another copolymerisable vinyl monomer. 0.1-20 pts. wt. (w.r.t. 100 pts. wt.) of a binding agent of the charge controlling agent is included. USE - Used as a negatively chargeable toner.

ADVANTAGE - Coloured images of sharp colour tone are formed. Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5612161 A

A negatively chargeable toner for electrophotography, comprising a binder, a colouring agent and a charge control agent, the charge control agent comprising a copolymer of 1 to 30% by weight of a sulphoalkyl (meth)acrylic acid monomer represented by the following general formula CH2=C(R1)-C(O)-O-R2-SO3M (1), where R1 represents H or CH3, R2 represents C2H4 or C3H6, and M represents one selected from H, Na, K and NH4, or [CH2=C(R1)-C(O)-O-R2-SO3]n-M(OH)m (2), where R2 represents H or CH3, R2 represents C2H4 or C3H6, M represents Ca or Mg, n is 1 or 2, and m is 2-n, and 99 to 70% by weight of other vinyl monomer which is copolymerisable with the monomer (1) or (2), the amount of the charge control agent being from 0.1 to 10 parts by weight for 100 parts by weight of the binder.

Dwg.0/0

Title Terms: NEGATIVE; CHARGE; TONER; SHARP; COLOUR; IMAGE; CHARGE; CONTROL; AGENT; COMPOSE; SULPHO; ALKYL; METHO; POLYACRYLIC; ACID; MONOMER; COPOLYMERISE; POLYVINYL; MONOMER

Derwent Class: A14; A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/097

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-A; A04-F04; A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; H0022 H0011; G0328 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 F36 F35 D11 D58 D61-R D60 D85 D86 D87 F16 F62 Na 1A K-; G0022-R D01 D51 D53; P0088

002 018; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606

	. •

(19)日本国特新庁(JP) (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特開平8-179564

(43)公開日 平成8年(1996)7月12日

(51) Int.Cl.6

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

G 0 3 G 9/097

G 0 3 G 9/08 3 4 6

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平6-334617

(71)出願人 000224123

(22)出願日

平成6年(1994)12月20日

藤倉化成株式会社

東京都板橋区蓮根3丁目25番3号

(72)発明者 渡辺 正夫

東京都板橋区蓮根3丁目25番3号 藤倉化

成株式会社内

(72)発明者 鈴木 康三

東京都板橋区蓮根3丁目25番3号 藤倉化

成株式会社内

(72)発明者 上田 彦二

東京都板橋区蓮根3丁目25番3号 藤倉化

成株式会社内

(54) 【発明の名称】 電子写真用負帯電トナー

(57)【要約】

【目的】 帯電の立ち上がり特性および特に高温高温条 件下におけるトナー特性の安定化に優れ、トナー飛散、 カブリ等のない良好な画像の形成が可能であると共に、 カラートナーとした場合においても鮮明な色調のカラー 画像の形成が可能な電子写真用負帯電トナーを提供す る.

【構成】 少なくとも結着剤、着色剤及び電荷制御剤か らなる電子写真用トナーであって、該電荷制御剤が、特 定の化学式で表わされるスルホアルキル(メタ)アクリ ル酸モノマー類の1~30重量%と、これと共重合可能 な他のピニル系モノマーの99~70重量%とからな り、かつ該電荷制御剤が、前記結着剤100重量部に対 して0.1~10重量部含有してなることを特徴とする 電子写真用負帯電トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着剤、着色剤及び電荷制御 剤からなる電子写真用トナーであって、該電荷制御剤 * *が、下記一般式(1) 【化1】

(式中、R: はHまたはCHs を表わし、R: はC:H: ※または、下配一般式 (2) またはC3H6 を表わし、MはH、Na、K、NH6か 【化2】 ら選ばれた1種を表わす) **× 10**

(式中、R: はHまたはCH: を表わし、R: はC:He またはC₁H₆を表わし、MはCaまたはMgを表わ し、nは1または2であり、mは2-nである) で表わ されるスルホアルキル(メタ)アクリル酸モノマー類の 20 【0003】これらトナー粒子は、二成分系現像剤とし 1~30重量%と、これと共重合可能な他のピニル系モ! ノマーの99~70重量%との共重合体からなり、かつ 該電荷制御剤が、前記結着剤100重量部に対して0. 1~10重量部含有してなることを特徴とする電子写真 用負帯電トナー。

【請求項2】 上記一般式(1)または(2)で表わさ れるスルホアルキル(メタ)アクリル酸モノマー類が、 スルホエチルアクリル酸ソーダ、スルホエチルメタクリ ル酸ソーダ、スルホエチルアクリル酸アンモニウム、ス アクリル酸カリウム、スルホプロビルメタクリル酸カリ ウムから選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の 電子写真用負帯電トナー。

【請求項3】 共重合可能な他のビニル系モノマーが、 スチレン、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸 アルキルエステルから選ばれた少なくとも1種である請 求項1記載の電子写真用負帯電トナー。

【請求項4】 アクリル酸アルキルエステルおよびメタ クリル酸アルキルエステルが、炭素原子数1~18個の アルキル基を有するアルキルエステルである請求項3記 40 低下させるという問題がある。 載の電子写真用負帯電トナー。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は乾式電子写真法におい て、静電荷潜像を可視像とする際に用いる電子写真用負 帯電トナーに関する。

[0002]

【従来の技術】乾式電子写真法において、静電荷着像を 可視像とする際に用いられるトナー粒子は、一般に結着 剤、着色剤、電荷制御剤、場合によっては磁性粉体、そ 50 含金属錯塩染料は、一般には有色でかつ透明性にも乏し

の他添加剤を予備混合した後、溶融混練し、粉砕し、火 いで所望の粒子径となるように分級するなどの工程を経 て製造されている。

て用いる場合には磁性粉体と共に混合攪拌され、トナー 粒子同士の摩擦によって、また、一成分系現像剤として 用いる場合にはトナー粒子とスリープ間などとの摩擦に よってトナー粒子表面に電荷が蓄積され、静電荷潜像の 可視像化(現像)に供されるが、摩擦帯電によってトナ 一粒子表面に蓄積される電荷は、静電荷潜像の形成に用 いられる光導電性感光体の種類によって正または負のい ずれかの電荷とする必要があり、また、静電荷潜像をよ り正確に可視像化し得るに充分な帯電量とする必要があ ルホエチルメタクリル酸アンモニウム、スルホプロビル 30 ることから、電荷制御剤ないしは導電物質を結着剤中に 混合分散せしめるのが一般的である。

> 【0004】従来、トナー粒子に負の電荷を付与せしめ るための電荷制御剤としては、特公昭45-26478 号公報等に記載されているような、含金属錯塩染料等が 一般に用いられているが、該含金属錯塩染料は、構造が 複雑でかつ性質も不安定であるため、トナー製造時の溶 融混練、粉砕工程などにおける熱的、機械的影響を受け て分解ないしは変質し易く、電荷制御性を低下させると いう欠点があり、得られるトナーのトナー特性を著しく

> 【0005】また、含金属錯塩染料は、結着剤である熱 可塑性樹脂と良好に相溶せず、結着剤中に着色剤同様の 粒子分散状態でしか存在しないため、トナー製造の際の 粉砕工程で、あるいはトナー粒子表面に電荷を蓄積する 際の複写機内での流動摩擦等において、トナー粒子表面 層に存在する電荷制御剤が脱落して帯電量に変化を及ぼ し、またトナー粒子個々の帯電量にパラツキを生じさせ るなどの欠点があり、トナーの帯電状態を長期にわたっ て安定に維持するのが難しいという問題がある。さらに

いため、カラーコピー化に対応させて任意に着色しよう とした場合、鮮明な色調のカラーコピーが得られないと いう問題もある。

【0006】上記負電荷制御剤としての含金属錯塩染料 等の問題点を改善するため、本出願人は、負電荷制御性 を有する重合性化合物とこれと共重合可能な重合性ビニ ルモノマーとを共重合させ、得られた共重合体を負電荷 制御剤として結着剤中に含有せしめてなる電子写真用負 帯電トナーを発明し、先に特許出願した(特開昭63-184762号公報、特開平3-56974号公報)。 【0007】上記の共重合体系負電荷制御剤は、結着剤 である合成樹脂との相溶性に優れているので、含金属蜡 塩染料等の場合のような、電荷制御剤の離脱による帯電 量の変化ないしは帯電量のパラツキといった問題がな く、またカラーコピー化に対応させて任意かつ鮮明な色 調に着色できるなどの長所を有しているが、負電荷制御 性を有する重合性化合物としてアクリルアミドメチルブ ロパンスルホン酸を用いているため、高温高温時のトナ 一特性、特に帯電量の減衰が比較的大きく、鮮明な画像 を長期にわたって安定に形成させることが難しいという*20 【化1】

*問題がある。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明 は、従来の電子写真用負帯電トナーにおける上述のよう な問題点の解決を目的とするもので、帯電の立ち上がり 特性とその安定性に優れると共に、トナー飛散、カブリ 等のない良好な画像が形成でき、特に高温高温時の使用 においてもトナー特性の低下といった問題の発生しない 電子写真用負帯電トナーを提供すべく検討を進めた結 10 果、特定の化学式を有するスルホアルキル (メタ) アク リル酸モノマーと、これと共重合可能なピニルモノマー との共重合体を用いると、上記目的を達成し得ることを 見出して本発明を完成するに至ったものである。

[0009]

【問題を解決するための手段】本発明によって提供され る電子写真用負帯電トナーは、少なくとも結着剤、着色 剤及び電荷制御剤からなる電子写真用トナーであって、 該電荷制御剤が、下記一般式(1)

[0010]

(式中、R: はHまたはCH: を表わし、R: はC:Hc またはC₁H₆を表わし、MはH、Na、K、NH₆か ら選ばれた1種を表わす)

※または、下記一般式(2) [0011] 【化2】

(式中、R: はHまたはCH₂を表わし、R₂はC₂H₄ またはC₃H₆を表わし、MはCaまたはMgを表わ し、nは1または2であり、mは2-mである)で表わ されるスルホアルキル(メタ)アクリル酸モノマー類の 1~30重量%と、これと共重合可能な他のピニル系モ ノマーの99~70重量%との共重合体からなり、かつ ~10重量部含有してなることを特徴とする。

【0012】上記構成からなる本発明の電子写真用負帯 電トナー(以下、本発明トナーという)は、上記一般式 (1) または(2) で表わされるスルホアルキル(メ タ) アクリル酸モノマ一類の1~30重量%と、これと 共重合可能な他のピニル系モノマーの99~70重量% との共重合体を負電荷制御剤としたことを大きな特徴と するものであり、該共重合体において、スルホアルキル (メタ) アクリル酸モノマー類の共重合比が1重量%未 満では、得られるトナーに充分な帯電量を書積させるこ 50 酸アンモニウム、スルホエチルアクリル酸カリウム、ス

とが難しくなり、トナー飛散が多く使用に耐え得なくな る。これとは反対に、スルホアルキル(メタ)アクリル 酸モノマー類の共重合比が30重量%を超えると、得ら れるトナーの電気抵抗値が低くなり、帯電量変化の経時 安定性が悪くなると共に、結着剤との相溶性も悪くなり 透明性が損なわれるようになる。従って、該共重合体に 該電荷制御剤が前記結着剤100重量部に対して0.1 40 おいては、スルホアルキル(メタ)アクリル酸モノマー 類2~20重量%と、これと共重合可能な他のピニル系 モノマー98~80重量%の共重合比とするのが好まし

> 【0013】本発明において用いることのできる上記一 般式(1)で表されるスルホアルキル(メタ)アクリル 酸モノマー類の具体例としては、スルホエチルアクリル 酸、スルホエチルメタクリル酸、スルホエチルアクリル 酸ソーダ、スルホエチルメタクリル酸ソーダ、スルホエ チルアクリル酸アンモニウム、スルホエチルメタクリル

ルホエチルメタクリル酸カリウム、スルホプロピルアク リル酸カリウム、スルホプロピルメタクリル酸カリウム などであり、上記一般式(2)で表されるスルホアルキ ル(メタ)アクリル酸モノマー類の具体例としては、ス ルホエチルアクリル酸カルシウム、スルホエチルメタク リル酸カルシウム、スルホエチルアクリル酸マグネシウ ム、スルホエチルメタクリル酸マグネシウムなどであ り、これらモノマー類はそれぞれ単独で、もしくは2種 以上の組み合わせで使用できる。

クリル酸モノマー類の中でも、共重合のし易さ、および 電子写真用トナーの構成成分として好ましい軟らかさの 共重合体が得られ易いなどの理由から、スルホエチルア クリル酸ソーダ、スルホエチルメタクリル酸ソーダ、ス ルホエチルアクリル酸アンモニウム、スルホエチルメタ クリル酸アンモニウム、スルホプロピルアクリル酸カリ ウム、スルホプロピルメタクリル酸カリウムから選ばれ た少なくとも1種を用いるのが好ましい。

【0015】上記スルホアルキル(メタ)アクリル酸モ ノマー類との共重成分として用いることのできる他のビ 20 ニル系モノマーとしては、特に制限するものではなく、 重合性の不飽和結合を持つものであればいずれも使用可 能である。具体例としては、スチレン、o, m, p-ク ロルスチレン、αーメチルスチレン、ピニルトルエン、 (メタ) アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、(メ タ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、 (メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸プチ ル、(メタ) アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メ タ) アクリル酸アミル、(メタ) アクリル酸シクロヘキ 酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ペヘニル、アクリル アミド、塩化ビニル、酢酸ビニルなどが挙げられ、これ らピニル系モノマー類の中でも、スチレンおよび(メ タ) アクリル酸アルキルエステルから選ばれた少なくと も1種を用いるのが好ましく、(メタ) アクリル酸アル キルエステルとしては、炭素原子数1~18個のアルキ ル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルを用 いるのが好ましい。

【0016】特に、本発明においては、上記のスルホア ルキル (メタ) アクリル酸モノマーとして、スルホエチ 40 ルメタクリル酸アンモニウム、スルホエチルメタクリル 酸ソーダおよびスルホプロビルメタクリル酸カリウムか ら少なくとも1種を選択し、これに他のピニル系モノマ ーとしてスチレンおよび (メタ) アクリル酸アルキルエ ステルから選択した少なくとも1種を共重合せしめてな る共重合体は、結着剤中に透明状態で良好に相溶し、か つ高温高温条件下のような苛酷な環境下でもトナー特性 を安定化させることができるので、かかるモノマー組成 からなる共重合体を電荷制御剤とするのが好ましい。

めの上記スルホアルキル(メタ)アクリル酸モノマー類 と、これと共富合可能な他のピニル系モノマーの共富合 体の製造方法としては、特に制限するものではなく、公 知のラジカル重合方法を採用することができる。具体的 には、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合 法などであり、特に、適宜の重合開始剤の存在下、有機 溶媒中で重合反応を進める溶液重合法が適している。そ の際の重合開始剤としても特別な制限はなく、ラジカル 重合反応において通常使用される公知の開始剤(例え 【0014】上記に例示したスルホアルキル (メタ) ア 10 ば、過酸化ペンソイル、ter-ブチルパーペンゾエー ト、ジシクロヘキシルパーオキサイド、ジクミルパーオ キサイド、アゾピスイソプチロニトリル、アゾピスメチ ルプチロニトリル、アゾピスジメチルバレロニトリルな ど)が使用できる。

6

【0018】本発明トナーに用いる場合の上記共重合体 の分子量、ガラス転移温度などについても特別な制限は ないが、結着剤中に透明状態で混和させることができ、 かつ最終的に得られるトナーに良好な保存安定性および 帯電特性を長期にわたって維持させることができる点 で、重量平均分子量(以下、Mwという)5,000~ 500,000、ガラス転移温度(以下、Tgという) 30~100℃の範囲とするのが好ましい。

【0019】本発明トナーに用いることのできる結着剤 としては、従来より電子写真用の結着剤として用いられ ている種々の合成樹脂のいずれも使用できる。具体例と しては、ポリスチレンや(メタ)アクリル酸エステルの 単独重合体もしくはこれらの共重合体樹脂、ピスフェノ ール型ジオールおよびグリコールからなる群から選ばれ た少なくとも1つのジオール成分と、フタル酸、イソフ シル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル 30 タル酸、テルフタル酸などのジカルボン酸またはトリメ リット酸とから合成されるポリエステル樹脂などが挙げ られる。

> 【0020】本発明トナーにおいて、上記電荷制御剤の 使用量は、結着剤100重量部に対して0.1~10重 量部であり、使用量が0、1重量部より少ないとトナー 帯電の立上がりが悪くなり、トナー飛散が多く、トナー のボタ落ちといった欠点が生じるようになり、10重量 部より多くなると、トナーの吸湿性が強くなり、帯電量 の経時変化が大きくなる。

【0021】本発明トナーにおいては、所望の色調のト ナー粒子とするため公知慣用の種々の有機顧料、無機顧 料、体質顔料および染料などの着色剤が使用される。使 用し得る着色剤の具体例としては、黒色顔料(カーボン ブラック、アセチレンプラック、ランプラック等)、黄 色颜料(黄鉛、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロ ー、ネーブルイエロー、ハンザーイエロー、ベンジジン イエロー、パーマネントイエロー等)、赤色顔料(ペン ガラ、カドミウムレッド、パーマネントレッド、レーキ レッド、プリリアントカーミン等)、青色顔料(紺青、 【0017】本発明トナーにおける電荷制御剤を得るた 50 コパルトブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカ 7

イブルー、インダスレンブルー等)、緑色顔料(クロムグリーン、マラカイトグリーンレーキ等)、白色顔料(亜鉛華、酸化チタン等)、体質顔料(炭酸パリウム、クレー、シリカ、タルク、アルミナホワイト等)などの顔料類、ベンチジンイエロー、ハンザイエロー、クロモフタルイエーなどの染料類が挙げられ、これらの着色剤は1種または2種以上の組み合わせで使用できる。

【0022】本発明トナーは、公知の種々の方法によって製造することができる。その一例としては、上記結着剤、電荷制御剤、着色剤の所定量、および必要に応じてその他種々のトナー用添加剤の慣用量を、混合、溶融混練、粉砕の各工程を経て5~20μmの平均粒子径となるように分吸して製造する方法、またはメイン樹脂以外の原材料(電荷制御剤、着色剤、……等)を、メイン樹脂を構成するモノマーに分散させ、メイン樹脂の重合時に形成されるトナー粒子中にこれら原材料を取り込んで製造する重合トナー法、トナー構成材料を適宜な有機溶媒中に溶解ないし分散させ、スプレードライなどの装置を用いて造粒して製造する方法などである。

【0023】本発明トナーは、例えば適当なキャリアと 20配合して二成分系現像剤として用いることができる。キャリアとしては、カスケード現像方式を実施する場合には樹脂コートしたガラスピーズやスチール球等が、磁気ブラシ現像方式を実施する場合にはフェライトや微粉鉄、あるいはいわゆるパインダー型キャリア等が用いられる。また、本発明のトナー自体を絶縁性磁性トナーとして製造し、これを一成分系現像剤として用いて磁気ブラシ現像方式を実施してもよい。 さらに、インブレッション現像方式を実施する場合のトナーとして使用してもよい。 30

【0024】以上、本発明を、電子写真用負帯電トナーについて説明してきたが、本発明において用いられる荷電制御剤は、それ自体で得意な電気特性を有する共重合体であるので、この特性が応用できるそれ以外の種々の用途、例えば、電子写真用キャリアの表面コート剤、粉体塗料の樹脂パインダーなどとし使用しても良い。この場合の共重合体は、それ自体単独で用いてもよく、他の適宜な樹脂とプレンドして用いても良い。

[0025]

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説 40 明する。なお、実施例中の各成分の共重合比ないし混合 比は特にことわりのない限り重量比で示した。

【0026】実施例1

電荷制御剤の製造

機枠機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を付した2 1フラスコにメタノール300gおよびメチルエチルケトン100gを仕込み、さらにスルホエチルメタクリル酸アンモニウム5部、スチレン85部、アクリル酸-2-エチルヘキシル10部からなるモノマー混合物600gおよびアゾビスイソプチロニトリル12gを仕込み、50 振伸、窒素導入下70℃で10時間溶液重合をおこない、重合反応終了後に減圧加熱炉に移してメタノール、メチルエチルケトンを脱溶剤して共重合体を得(重量平均分子量=40,000、Tg=70℃)、この共電合体を電荷制御剤とした。

【0027】トナーの製造

【0028】トナーの評価

上記で得られたトナーについて、下記の方法で評価し、 その結果を後記表1に示した。

(1) 帯電性

トナーとキャリア(還元鉄粉)を3:100の比率で混合し、20℃・65%RHの条件下、一定時間(10分、60分、3時間)摩擦帯電させた後、東芝ケミカル社製プローオフ粉体帯電量測定装置を用いて帯電量(ーμc/g)を測定した。

(2) 高温高温特性

上記(1)と同様にトナーとキャリア(還元鉄粉)を3:100の比率で混合し、35℃・85%RHの高温高温雰囲気下で60分間摩擦帯電させ、上記同様にして帯電量(-μc/g)を測定し、この時の帯電量をC1とした。一方上記(1)における60分摩擦帯電後の帯電量をC0とし、次式によって帯電量残存率(%)を求め、この時の帯電量残存率が90%以上のものを高温高30 湿特性良好とした。

帯電量残存率 (%) = (C1/C0) × 1 0 0

(3)電子写真特性

上記で得たトナーについて、市販の負帯電トナー用複写機を用いて複写テストを行い、カブリおよび感光体の汚れ等を目視により観察し、次の評価基準で評価した。

カプリ・ ○ ; 異常なし、× ; 地汚れあり 感光体汚れ : ○:異常なし、×:トナー付着有り 【0029】実施例2~11、および比較例1~7 スルホアルキル(メタ)アクリル酸モノマーとして、ス ルホエチルメタクリル酸アンモニウム(SEMA)、ス ルホエチルメタクリル酸ソーダ(SEMS)、スルホブ ロピルメタクリル酸カリウム (SPMK)、スルホプロ ピルアクリル酸カリウム (SPAK)、ジスルホエチル アクリル酸カルシウム(DSAC)、スルホエチルアク リル酸ヒドロキシカルシウム(SAHC)を用い、これ と共重合可能なビニル系モノマーとしてスチレン、アク リル酸-2-エチルヘキシル(2EHA)、アクリル酸 プチル(BA)を用い、また、比較のため負電荷制御性 化合物としてアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸 (AAPS)を用い、下記表1~3の処方(実施例2~

6は表1に、実施例7~11および比較例1は表2に、 比較例、2~7は表3)にしたがって、上配実施例1と 同様にそれぞれの電荷制御剤を製造した。次いで、下記 表1~3の処方に従って、上記で得た電荷制御剤の所定 量を、結着剤100重量部に添加し、実施例1同様にト ナーを製造し、得られたそれぞれのトナーについて同様* *に評価し、その結果を表1~3にあわせて示した。また、各実施例および比較例の電荷制御剤のそれぞれについてのMwおよびTgを測定し、その測定結果もあわせて同表に示した。

10

[0030]

【表1】

79	E施例・比較例 No.			K 1	E f		
超減	1・計劃項目	1	2	3	4	5	8
	スチレン	(85)	80	8 5	60	75	BO
₹	2 E H A	(10)	10	10	-	1.5	-
柯	ВА	-	-	-	10	_	15
16	SEMA	(5)	10	25	10	-	-
御	SEMS	-	-	-	-	10	5
Ħ	SPMK	-	-	-	_	-	-
n	SPAK	-		•		-	-
艦	DSAC	1	-	-	1	_	-
哎	SAHC	-	_	-	-	-	
	AAPS	_	-	-		-	-
電視		(40, 000)	\$1,000	23. 000	12, 000	13,000	10, 000
制の		(70)	72	70	8 8	62	6.8
电抗	「制御剤の抵加量	(5)	5	2	3	3	7
	帝電量(-uc/g) (10分)	20.4	31.2	28.3	22.8	21.9	23.6
再	(60分)	22.7	33.8	30.1	24.2	23.5	25.1
ø	(3時間)	24.0	3 5. 1	31.7	25.3	24.7	26.6
項	高温高提特性(%)	100	100	98	100	9 9	98
8	電子写真特性 (カプリ)	0	0	0	0	0	0
	(感光体行れ)	0	0	0	0	0	0
	F=+ 0.3						

[0031]

【表2】

₹	第例・比較例 No.		奥	×	6 1		比較例
難成	・評価項目	7	8	9	10	1 1	1
	スチレン	70	во	75	80	80	50
₹	2 E H A	-	15	_	-	-	10
椰	BA	15	-	20	15	15	_
#	SEMA	~	-	-	-	_	40
***	SEMS	-	-	-	_	-	~
郱	SРМК	15	-	5	-	-	-
၈	SPAK	-	Б	-	-	-	-
鼅	DSAC	_	_	-	5	-	-
戚	SAHC	-	-	_	-	δ	-
	AAPS	_	-	-	_	-	_
電荷製御	Mw	15, 00G	21,000	12, 000	39, 000	11,000	31, 000
制の	Tg (°C)	8 5	82	59	70	63	7 5
电视	制御剤の抵加量	3	Б	3	Б	3	3
1	帯電量(-μc/g) (10分)	2 5. 3	18.5	18.4	16.8	15.1	84.1
H	((00 9))	27.9	20.1	18.0	18.6	17.5	35.3
135	(3時間)	28.2	20.4	18.2	18.9	17.8	32.6
項	高温高温特性(%)	99	100	100	8 8	100	66
8 1	電子写真特性 (カブリ)	0	0	0	0	0	0
	(感光体汚れ)	0	0	0	0	0	0

[0032]

【表3】

7	E施秀・比較例 Ho.		Ŀ	t I	ġ 6	1	
#LI	え・評価項目	2	3	4	5	6	7
	スチレン	89.5	80	80	80	5 0	80
Ŧ	2 EHA	10	10	10	-	_	-
柯	BA	-	-	-	10	10	10
*	SEMA	0.5	_	10	-	_	-
*	SEMS	-	-	-	10	-	-
荊	SРМК	_	-	-	-	40	-
p	SPAK	-	10	-	-	-	~
粗	DSAC	-	_	-	-	-	_
改	SAHC	-	_	-	-	-	-
	AAPS	-	-	-	-	-	10
电影	-	15, 000	12, 000	17, 000	10, 000	13,000	12,000
利の	* I I	67	70	71	70	78	70
電視	前割割別の新加量	10	1 5	0.05	12	3	3
	有電量(-μc/g) (10分)	8. 2	41.2	4.7	37.6	35.8	20.3
Ħ	(60分)	8.0	4 5. 5	8.3	41.3	36.3	22.1
45	(3 % M)	9. 2	37.3	7.5	39.5	33.1	22.9
項	高温高温特性(%)	95	7 2	96	74	63	8.5
Ħ	電子字真特性 (カブリ)	×	0	×	0	0	0
	(感光体行れ)	×	0	x	0	0	0

[0033]

【発明の効果】本発明によって提供される電子写真用負帯電トナーは、電荷制御剤として特定の化学式を有するスルホアルキル (メタ) アクリル酸系モノマーと、これと共重合可能なピニル系モノマーとの共重合体を特定の比率で含有させて構成しているので、これによって安定した負帯電特性が得られ、環境変化によっても帯電量の

変化が小さく、優れた電子写真特性を有するものである。また、結着剤と負電荷制御剤の混合においても無色ないし淡色透明状態が得られるので、カラートナー化した場合には、鮮明な色調のカラー画像の形成が可能な着色トナーが得られるなど、きわめてすぐれた効果を有するものである。